

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-236114

(43)Date of publication of application : 13.09.1996

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

C01G 53/00

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 07-064975

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 27.02.1995

(72)Inventor : NISHIDA NOBUMICHI

SHOJI YOSHIHIRO

JINNO MARUO

NISHIO KOJI

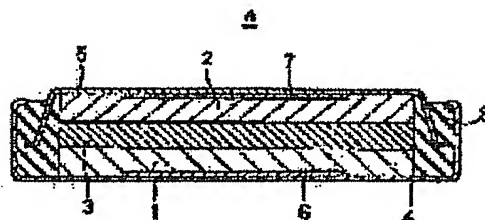
SAITO TOSHIHIKO

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance charge/discharge cycle property by forming a film made of a specified metal oxide on the surface of a positive electrode.

CONSTITUTION: A positive electrode 1 using a lithium-transition metal composite oxide, on which a film of at least one oxide selected from the group comprising BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, ZnO, Al₂O₃, CeO₂, and As₂O₃ is formed, as an active material, and a negative electrode 2 are housed in a positive can 4 and a negative can 5 as a battery case through a separator 3 impregnated with a nonaqueous electrolyte. The positive electrode 1 is connected to the positive can 4 through a positive current collector 6, and the negative electrode 2 is connected to the negative can 5 through a negative current collector 7.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3172388

[Date of registration] 23.03.2001

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-236114

(43) 公開日 平成8年(1996)9月13日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/58			H 0 1 M 4/58	
C 0 1 G 53/00			C 0 1 G 53/00	A
H 0 1 M 4/02			H 0 1 M 4/02	C
10/40			10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平7-64975	(71) 出願人	000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(22) 出願日	平成7年(1995)2月27日	(72) 発明者	西田 伸道 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
		(72) 発明者	小路 良浩 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
		(72) 発明者	神野 丸男 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 松尾 智弘
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【構成】 リチウム-遷移金属複合酸化物を活物質とする正極を備えるリチウム二次電池において、前記正極の表面に、 BeO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 ZnO 、 Al_2O_3 、 CeO_2 、 As_2O_3 又はこれらの2種以上の混合物からなる被膜が形成されている。

【効果】 本発明電池は、充電時に正極の表面で非水電解液の分解が起こりにくいので、充放電サイクル特性に優れる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】リチウム-遷移金属複合酸化物を活性物質とする正極を備えるリチウム二次電池において、前記正極の表面に、 BeO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 ZnO 、 Al_2O_3 、 CeO_2 、 As_2O_3 又はこれらの2種以上の混合物からなる被膜が形成されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】リチウム-遷移金属複合酸化物を活性物質とする正極を備えるリチウム二次電池において、前記正極の表面に、 BeO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 ZnO 又はこれらの2種以上の混合物からなる被膜が形成されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項3】前記リチウム-遷移金属複合酸化物が、式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_z$ (但し、 $0 < x < 1.3$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $1.8 < z < 2.2$) で表されるものである請求項1又は2記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウム-遷移金属複合酸化物を正極活性物質とするリチウム二次電池に係わり、詳しくは充放電サイクル特性を改善することを目的とした、正極の改良に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、リチウム二次電池が、水の分解電圧を考慮する必要がなく、正極活性物質を適宜選定することにより高電圧化を達成することが可能であることから、注目されつつある。

【0003】この種の電池の代表的な正極活性物質としては、容易に作製することができるとともに、容量が大きいことから、 LiV_3O_8 、 LiFeO_2 、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 などのリチウム-遷移金属複合酸化物が主に使用されている。

【0004】しかしながら、リチウム-遷移金属複合酸化物を正極活性物質として使用したリチウム二次電池には、充放電サイクル特性が未だ実用上充分満足の行く程度のものではないという問題がある。これは、リチウム-遷移金属複合酸化物を正極活性物質とする正極は表面の活性が高いために、正極表面で電解液（非水電解液）が分解することによるものである。

【0005】本発明は、この問題を解決するべくなされたものであって、その目的とするところは、正極表面での電解液の分解を抑制することにより、充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供するにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明に係るリチウム二次電池（本発明電池）は、リチウム-遷移金属複合酸化物を活性物質とする正極を備えるリチウム二次電池であって、前記正極の表面に、 BeO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 ZnO 、 Al_2

O_3 、 CeO_2 、 As_2O_3 又はこれらの2種以上の混合物からなる被膜が形成されていることを特徴とする。

【0007】上記リチウム-遷移金属複合酸化物としては、 LiV_3O_8 、 LiFeO_2 、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 が例示される。充放電サイクル特性に特に優れた電池を得る上で、一般式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_z$ (但し、 $0 < x < 1.3$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $1.8 < z < 2.2$) で表されるリチウム-遷移金属複合酸化物が特に好ましい。

【0008】上記被膜としては、充放電サイクル特性に特に優れた電池を得る上で、 BeO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 ZnO 又はこれらの2種以上の混合物からなる被膜が特に好ましい。

【0009】上記被膜を形成するための方法としては、CVD (Chemical Vapor Deposition)、蒸着法、スパッタリングが例示される。

【0010】本発明の特徴は、リチウム-遷移金属複合酸化物を活性物質とする正極の表面に特定の被膜を形成した点にある。それゆえ、負極材料、非水電解液など、電池を構成する他の部材については、従来リチウム二次電池用として提案され、或いは実用されている種々の材料を特に制限なく用いることが可能である。

【0011】例えば、負極材料としては、リチウムイオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な物質又は金属リチウムを使用することができる。リチウムイオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な物質としては、黒鉛、コークス、有機物焼成体等の炭素材料及びリチウム合金（リチウム-アルミニウム合金、リチウム-鉛合金、リチウム-錫合金）が例示される。

【0012】また、非水電解液の溶媒としては、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの高誘電率溶媒や、これらとジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタンなどの低沸点溶媒との混合溶媒が、同溶質としては、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 が、それぞれ例示される。

【0013】

【作用】正極の表面に特定の金属酸化物からなる被膜が形成されているので、リチウム-遷移金属複合酸化物と電解液との反応が起こりにくくなり、正極の表面での電解液の分解が抑制される。

【0014】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0015】（実施例1～10）

【正極】 LiOH と $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ とを

モル比 2 : 1 : 1 で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて 750° C で 20 時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、平均粒径 5 μ m の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ を得た。

【0016】次いで、この正極活物質としての $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ と、導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを、重量比 90 : 6 : 4 で混合して正極合剤を調製し、この正極合剤を 2 トン / cm^2 の成型圧で直径 20 mm の円盤状に加圧成型した後、250° C で 2 時間熱処理して正極 (A) を作製した (実施例 1 ~ 9)。

【0017】また、正極活物質として LiMn_2O_4 を

使用したこと以外は上記と同様にして、正極 (B) を作製した (実施例 10)。

【0018】次いで、下記の条件のスパッタリングを行って、上記正極 (A) 又は (B) の表面に、表 1 に示す種々の金属酸化物からなる厚さ約 1 μ m の被膜を形成した。なお、被膜の厚み (金属酸化物の担持量) はスパッタリング時間で制御した。

【0019】(スパッタリングの条件)

真空度: 1×10^{-7} トール (torr)

アルゴン (Ar) 圧: 1×10^{-5} トール

【0020】

【表 1】

電池	正極の種類	被膜形成材料	1 サイクル目の放電容量 (mAh/g)	400 サイクル目の放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
BA1	(A)	Al_2O_3	150	116	77
BA2	(A)	CeO_2	151	121	80
BA3	(A)	As_2O_3	152	118	78
BA4	(A)	BeO_2	153	138	90
BA5	(A)	MgO	152	139	91
BA6	(A)	CaO	152	137	90
BA7	(A)	SrO	151	138	91
BA8	(A)	BaO	150	136	91
BA9	(A)	ZnO	151	135	89
BA10	(B)	ZnO	128	81	63
BC1	(A)	—	152	46	30
BC2	(B)	—	130	52	40

【0021】〔負極〕所定の厚みの金属リチウム圧延板を直径 20 mm の円盤状に打ち抜いて負極を作製した。

【0022】〔非水電解液〕エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比 1 : 1 の混合溶媒に、六フッ化リン酸リチウムを 1 M (モル / リットル) 溶かして非水電解液を調製した。

【0023】〔電池の組立〕以上の正負極及び非水電解液を用いて扁平形の本発明電池 BA1 ~ BA10 を組み立てた (電池寸法: 直径 24.0 mm、厚さ 3.0 mm)。なお、セパレータとしては、ポリプロピレン製の微多孔膜を使用し、これに先の非水電解液を含浸させた。

【0024】図 1 は、作製した本発明電池を模式的に示す断面図であり、図示の本発明電池 A は、正極 (正極 (A) 又は (B) の表面に特定の金属酸化物からなる被膜を形成したもの。) 1、負極 2、これら両電極 1、2 を互いに離間するセパレータ 3、正極缶 4、負極缶 5、正極集電体 6、負極集電体 7 及びポリプロピレン製の絶縁パッキング 8 などからなる。

【0025】正極 1 及び負極 2 は、非水電解液を含浸し

たセパレータ 3 を介して対向して正負極缶 4、5 が形成する電池ケース内に収納されており、正極 1 は正極集電体 6 を介して正極缶 4 に、又負極 2 は負極集電体 7 を介して負極缶 5 に接続され、電池内部に生じた化学エネルギーを正極缶 4 及び負極缶 5 の両端子から電気エネルギーとして外部へ取り出し得るようになっている。

【0026】(比較例 1、2) 正極の表面に被膜を形成しなかったこと以外は実施例 1 ~ 10 と同様にして、比較電池 BC1、BC2 を組み立てた。但し、比較電池 BC1 は、正極 (A) を使用したものであり、比較電池 BC2 は正極 (B) を使用したものである。

【0027】〔充放電サイクル特性〕本発明電池 BA1 ~ BA10 及び比較電池 BC1、2 について、電流密度 $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で 4.3 V まで充電した後、電流密度 $3 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で 2.5 V まで放電する工程を 1 サイクルとする充放電サイクル試験を行い、充放電サイクル特性を調べた。各電池の 1 サイクル目の放電容量、400 サイクル目の放電容量及び容量維持率 [容量維持率 (%) = (400 サイクル目の放電容量 / 1 サイクル目の放電容量) $\times 100$] を先の表 1 に示す。

【0028】表1に示すように、正極表面に特定の被膜を形成した本発明電池BA1～BA10は、正極表面に被膜を形成しなかった比較電池BC1、BC2に比べて、容量維持率が高い。特に、正極が同じ本発明電池BA1～BA9のうちBA4～BA9の容量維持率が特に大きい。このことから、被膜形成材料としてはBeO、MgO、CaO、SrO、BaO又はZnOが特に好ましいことが分かる。また、本発明電池BA9と本発明電池BA10との比較から、正極活物質としては、 LiMn_2O_4 よりも $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ に代表される式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ （但し、 $0 < x < 1.3$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $1.8 < z < 2.2$ ）で表されるリチウム-遷移金属複合酸化物を使用することが好ましいことが分かる。

【0029】上記実施例では、リチウム-遷移金属複合酸化物として $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 又は LiMn_2O_4 を使用した。本発明は、種々のリチウム-遷移金

属複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池に適用し得るものである。

【0030】また、上記実施例では、本発明を扁平形のリチウム二次電池に適用する場合を例に挙げて説明したが、本発明電池の形状に特に制限はない。

【0031】

【発明の効果】本発明電池は、充電時に正極の表面で非水電解液の分解が起こりにくいので、充放電サイクル特性に優れる。

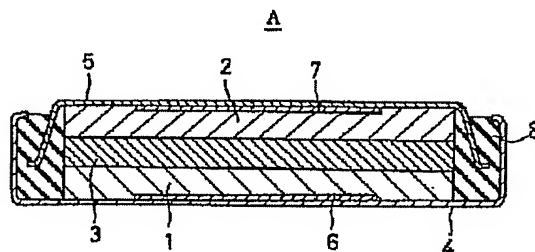
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で組み立てた扁平形のリチウム二次電池の断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 西尾 晃治
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 斎藤 俊彦
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内